

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-46209

(P 2 0 0 2 - 4 6 2 0 9 A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002. 2. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*]	(参考)
B32B 9/00		B32B 9/00	A 4F006	
27/00		27/00	A 4F100	
C08J 7/06	CFD	C08J 7/06	Z 4K029	
C23C 14/06		C23C 14/06	Q 4K030	
			B	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-234266 (P 2000-234266)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年8月2日 (2000. 8. 2)	(72) 発明者	吉原 俊夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	小口 清 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	100083839 弁理士 石川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア性積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 すでに提案されている塗工液の再現性や安定性に優れるORMOCERと組合せた場合も、高度なバリア性能の発現が可能となるように金属酸化物蒸着層の化学的、物理的性状を最適化したバリア性積層フィルムを提供することを主目的とするものである。

【解決手段】 上記目的を達成するために、本発明は、フィルム基材上に物理的蒸着法 (P V D 法) および／または低温プラズマ気相成長法 (C V D 法) により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層 (O R M O C E R 層) が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、上記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ

a) 膜厚：100～5000Å

b) 比表面積：0.2～2.0m²/g、および

c) 平均細孔径：0.7～2.0nm

の全てを満たすことを特徴とするバリア性積層フィルムを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィルム基材上に物理的蒸着法（PVD 法）および／または低温プラズマ気相成長法（CVD 法）により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層（ORMOCER 層）が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、

前記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ

- a) 膜厚：100～5000Å
b) 比表面積：0.2～2.0m²/g、および
c) 平均細孔径：0.7～2.0nm

の全てを満たすことを特徴とするバリア性積層フィルム。

【請求項 2】 フィルム基材上に物理的蒸着法（PVD 法）および／または低温プラズマ気相成長法（CVD 法）により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層（ORMOCER 層）が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、

前記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ前記金属酸化物層を構成する物質が

- d) Si/O 比：1/1.2～1/1.8

を満たすことを特徴とするバリア性積層フィルム。

【請求項 3】 前記金属酸化物層を構成する物質が、

- e) 膜比重：1.8～2.2

を満たすことを特徴とする請求項 2 記載のバリア性積層フィルム。

【請求項 4】 フィルム基材上に物理的蒸着法（PVD 法）および／または低温プラズマ気相成長法（CVD 法）により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層（ORMOCER 層）が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、

前記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ前記金属酸化物層を構成する物質が

- f) 表面自由エネルギー：70～95

を満たすことを特徴とするバリア性積層フィルム。

【請求項 5】 前記金属酸化物層を構成する物質が、

- g) 極性値：15～40

を満たすことを特徴とする請求項 4 記載のバリア性積層フィルム。

【請求項 6】 前記金属酸化物層を構成する物質が、

- d) Si/O 比：1/1.2～1/1.8

を満たすことを特徴とする請求項 1 記載のバリア性積層フィルム。

【請求項 7】 前記金属酸化物層を構成する物質が、

- f) 表面自由エネルギー：70～95

を満たすことを特徴とする請求項 1 または請求項 6 記載のバリア性積層フィルム。

【請求項 8】 前記 ORMOCER 層の厚みが、0.05～0.95μm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載のバリア性積層フィルム。

【請求項 9】 前記フィルム基材が、5μm～2mm の範囲内の厚みを有するポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載のバリア性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性および透明性に優れ、例えば、食品の包装または工業用膜として使用される包装用のバリア性積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】食品、医薬品、化学薬品等の包装には、水蒸気や酸素の透過防止のため、ガスバリア性のプラスチックフィルムが使用されている。そして、内容物の変質を防ぐためさらに良好な水蒸気や酸素の透過防止性が必要な用途には、高度なガスバリア性を有するフィルムが用いられている。

【0003】このようなフィルムとしては、従来よりアルミ箔が知られているが、使用後の廃棄処理が問題になっている他に、基本的に不透明であり、内容物を外から見るができない問題がある。

【0004】その他、ポリ塩化ビニリデン樹脂や塩化ビニリデンと他のポリマーとの共重合体樹脂からなる基材、あるいはこれらの塩化ビニリデン系樹脂をポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂にコーティングしてガスバリア性を付与したものが、特に包装材料として広く使用されているが、焼却処理で塩素系ガスが発生するため、環境保護の点で現在、問題となっており、さらに、ガスバリア性が必ずしも充分でなく、高度なバリア性が要求される内容物には使用できない。

【0005】さらに、ポリビニルアルコール（PVA）やエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）も用いられるが、これらは絶乾条件では、比較的優れたガスバリア性を示すが、水蒸気バリア性は充分でなく、また、湿度条件で酸素バリアが悪化するため、現実的な条件では充分なガスバリア性材料とは言えない。この湿度依存性を改善する手法の一つとして、真空蒸着法で酸化珪素等の無機酸化物を蒸着する方法（特開平 4-7139 号公報）も提案されているが、湿度 70% 以上の高湿度条件では酸素バリア性の悪化は改善できないという問題があった。

【0006】また、真空蒸着法、例えば物理蒸着法（PVD）で二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチックフィルム基材上に珪素酸化物、酸

化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無機酸化物の薄膜を蒸着したフィルムが提案されている。このようなフィルムは、ガスバリア性が格段に向上し、しかも、透明なため内容物を外から見える利点もあり、さらにEVOH等のようにバリア性の湿度依存性がない。しかしながら、蒸着膜は無機酸化物粒子の積み重ねで形成されており、膜内に必ず欠陥構造を含むため、成膜手法を変えても、バリア性には限界がある。さらに、これらの蒸着膜は耐屈曲性が悪く、機械的ストレスによってバリア性が劣化する問題も指摘されており、その用途は限定されている。

【0007】一方、低温プラズマ化学蒸着法(CVD法)は、基材に対する熱的ダメージが少なく無機酸化物蒸着層を形成できる方法として注目されている。耐屈曲性も良好で、機械的ストレスを受けてもバリア性の低下が少ない等の優れた特性を有しているが、PVD法と同様、膜内の欠陥構造によるバリア性に限界があるという問題がある。

【0008】以上のように、PVD法、あるいはCVD法による蒸着フィルムのバリア性は、有機系のバリア材料に比べると確かに優れているが、アルミ箔のレベルには及ばないという問題があり、さらに高度なバリア性を有し、かつ透明であるバリアフィルムが求められている。

【0009】このように透明でかつ高度なバリア性を有するバリアフィルムとして、有機金属化合物を加水分解重縮合させて得られるハイブリッドポリマー(以下、ORMOCERとする。)を蒸着膜と組合せて、膜内に存在する欠陥構造を補うことでバリア性を向上させたバリア性フィルムが提案されている(EP 0 792 846 A1)。

【0010】上記ORMOCERは、無機網目構造および有機網目構造を有しており、金属アルコキシド等の加水分解および重縮合を制御したゾル・ゲル・プロセス(Brinkerら、Sol-Gel-Science: The physics and chemistry of Sol-Gel-Processing, Academic社、N. Y. 1989)を基本として、無機成分と有機成分の導入量を調節することで、酸素や水蒸気に対する優れたバリア性の発現が可能となる。

【0011】このような酸素や水蒸気に対するバリア性を有するORMOCERは、例えば特開平2-160836号公報に開示されている耐引っ掻き性材料として用いられる出発化合物、即ち、一般式 $R^1_nSiX_{4-n}$ と AlR_3 、さらにアルミニウム以外の周期律表における主族の元素等を有する加水分解可能な有機化合物との組合せから得られるものを使用することができ、これらと上述したような金属酸化物蒸着層とを組み合わせることにより、所定のガスバリア性を得ることができる。

【0012】しかしながら、より高度なガスバリア性の発現が必要な用途、例えば酸素や水蒸気と接触すること

により寿命や特性の劣化が起る食品や電子部材の包装等に用いられる材料に対しては、通常の手法により作成した金属酸化物蒸着層を持つフィルム基材では、十分なガスバリア性能の発現は困難である。これは、高度なガスバリア性能の発現には金属酸化物蒸着層とORMOCER層との親和性の調節が必要なためであり、通常、金属酸化物の組成からなる金属酸化物蒸着層とORMOCER層とを組み合わせで親和性を調節する場合は、ORMOCERの出発化合物の組合せが複雑なものとなり、製造の再現性や原料コスト、または塗工液の寿命等において問題が生じてしまう。また、ORMOCERの組成を変更し、金属酸化物蒸着層との親和性を調節した場合でも、目標とするバリア性能が達成できない場合も多く、ケースで見受けられる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、すでに提案されている塗工液の再現性や安定性に優れるORMOCERと組合せた場合も、高度なバリア性能の発現が可能となるように金属酸化物蒸着層の化学的、物理的性状を最適化したバリア性積層フィルムを提供することを主目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、請求項1に記載するように、フィルム基材上に物理的蒸着法(PVD法)および/または低温プラズマ気相成長法(CVD法)により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層(ORMOCER層)が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、上記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および/または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ

a) 膜厚: 100~5000Å

b) 比表面積: 0.2~2.0m²/g、および

c) 平均細孔径: 0.7~2.0nm

の全てを満たすことを特徴とするバリア性積層フィルムを提供する。

【0015】上記金属酸化物層の膜厚をが100~5000Åの範囲内としたのは、膜厚が100Åより薄い場合は、ORMOCERと組合せた時の効果がほとんど得られない可能性があるからであり、また5000Åを越える場合は、フィルム基材の持つ屈曲性に追従できず、バリア性能低下の原因となる多量のクラックが金属酸化物層中に発生する可能性が高いためである。また、金属酸化物層を厚く形成する場合、製造に要する時間が長くなり、生産性の面からも好ましくない。

【0016】また、金属酸化物層の比表面積を0.2~2.0m²/gの範囲内としたのは、金属酸化物層をORMOCERと組合せた際に高度なバリア性能を発現させるためには、金属酸化物層の比表面積を上述した範囲

内とすることが好ましいからである。

【0017】さらに、金属酸化物層の平均細孔径を0.7〜2.0nmの範囲内としたのは、この範囲内とすることにより上記比表面積を達成することが可能であり、かつ上記範囲より平均細孔径が小さい場合はORMOCERが膜中の構造欠陥内に侵入することができず、結果として高度なガスバリア性を得ることができないという問題が生じる可能性があり、上記範囲より大きい平均細孔径の場合は、強度面で問題が生じる可能性が高く、また多量のORMOCERを使用することが必要となり、結果として硬化収縮が激しくなることに起因するクラックの発生が起り、バリア性能が逆に低下する可能性があるため好ましくないからである。

【0018】このように、請求項1に記載されたバリア性積層フィルムは、金属酸化物層が上記3つの形態面からの要件（以下、金属酸化物層の形態的要件とする場合がある。）を満たしているので、ORMOCERが金属酸化物層内に適度に含浸する。その結果、相乗的な効果により、単に金属酸化物層とORMOCER層を積層しただけのガスバリア性よりもはるかに高いガスバリア性を得ることができるといえる効果奏するものである。

【0019】また、本発明は上記目的を達成するために、フィルム基材上に物理的蒸着法（PVD法）および／または低温プラズマ気相成長法（CVD法）により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層（ORMOCER層）が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、上記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ上記金属酸化物層を構成する物質がd) Si/O比：1/1.2〜1/1.8を満たす（以下、金属酸化物層の組成的要件とする場合がある。）ことを特徴とするバリア性積層フィルムを提供する。

【0020】この場合は、金属酸化物層を構成する物質が、上述した組成比の範囲内であるケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物であるので、ORMOCERとの親和性が最も優れる金属酸化物層とすることが可能であり、ORMOCER用塗工液の濡れ性の悪化や金属酸化物層／ORMOCER層間での化学反応が抑えられる等の理由による構造的な欠陥（酸素や水蒸気分子が透過し易くなる。）を生じ易くさせるといった問題が生じない。したがって、本発明のバリア性積層フィルムにおいて、金属酸化物層とORMOCER層との相乗効果を効果的に発揮することが可能となり、高度のバリア性を付与することができる。

【0021】上記請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、上記金属酸化物層を構成する物質が、e) 膜比重：1.8〜2.2を満たすことが好ましい。通常のケイ素酸化物および／

または炭化ケイ素酸化物は出発原料に含まれる有機成分の影響、および内部の空隙等のため、膜比重が変化する。本発明においては、上述したような範囲内の組成比を有するケイ素酸化物および／または炭化ケイ素酸化物であって上記範囲内の膜比重を有するものが、ORMOCER層との親和性を考慮した場合より好ましく、上記範囲より外れる金属酸化物層は、ORMOCERと組合せた場合に欠陥構造が残り易く、高度なバリア性能の発現が期待できない場合があるため好ましくない。

10 【0022】さらに、本発明においては、上記目的を達成するために、請求項4に記載するように、フィルム基材上に物理的蒸着法（PVD法）および／または低温プラズマ気相成長法（CVD法）により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層（ORMOCER層）が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、上記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ上記金属酸化物層を構成する物質が

f) 表面自由エネルギー：70〜95
20 を満たす（以下、金属酸化物層の特性的要件とする場合がある。）ことを特徴とするバリア性積層フィルムを提供する。

【0023】このようなバリア性積層フィルムは、金属酸化物層を構成する物質の表面自由エネルギーが上述した範囲内であるので、金属酸化物層が上記ORMOCERとの濡れ性や親和性に優れたものとなる。したがって、表面自由エネルギーがこの範囲外の金属酸化物の場合に生じるORMOCER用塗工液に対する濡れ性の低下や、金属酸化物層／ORMOCER層間での化学反応が抑えられる等の理由による構造的な欠陥が生じにくく、金属酸化物層とORMOCER層との相乗効果によりガスバリア性の高いバリア性積層フィルムとすることができる。

【0024】上記請求項4に記載された発明においては、請求項5に記載するように、上記金属酸化物層を構成する物質が、

g) 極性値：15〜40
を満たすことが好ましい。金属酸化物層はまた、その内部や表面に化学的に活性な部位が多数存在するが、ORMOCERとの親和性を得るには、この化学的に活性な部位に関連する極性値が上記範囲内にあることが好ましいからである。金属酸化物層の極性値がこの範囲から外れる場合は、金属酸化物層／ORMOCER層間での化学反応が抑えられるため、酸素や水蒸気分子が透過し易い構造的な欠陥を生じ易くなるため好ましくない。

【0025】上記請求項1に記載された発明においては、請求項6に記載するように、上記金属酸化物層を構成する物質が、
d) Si/O比：1/1.2〜1/1.8
50 を満たすことが好ましい。上記請求項1に記載されたバ

リア性積層フィルムの金属酸化物層が有する形態的要件を満たし、かつこの金属酸化物層の組成的要件を満たすことにより、得られるバリア性積層フィルムのガスバリア性がより良好なものとなるからである。

【0026】また、上記請求項1または請求項6に記載された発明においては、請求項7に記載するように、上記金属酸化物層を構成する物質が、

f) 表面自由エネルギー：70～95

を満たすことが好ましい。これは、上記バリア性積層フィルムの金属酸化物層における上記形態的要件と、この特性的要件を同時に満たす場合、さらには上記バリア性積層フィルムの金属酸化物層における上記形態的要件および組成的要件と、この特性的要件を同時に満たす場合において、より得られるバリア性積層フィルムのガスバリア性が向上するからである。

【0027】さらに、上記請求項1から請求項7までのいずれかの請求項に記載のバリア性積層フィルムにおいては、請求項8に記載するように、上記ORMOCER層の厚みが、0.05～0.95μmの範囲内であることが好ましい。このようにORMOCER層の膜厚を0.05～0.95μmの範囲内とすることにより、製造時の硬化収縮や、使用時の屈曲等によりこのORMOCER層にクラックが生じ、結果的にガスバリア性を悪化させるといった問題が生じることがないからである。

【0028】さらにまた、上記請求項1から請求項8までのいずれかの請求項に記載のバリア性積層フィルムにおいては、請求項9に記載するように、上記フィルム基材が、5μm～2mmの範囲内の厚みを有するポリエチレンテレフタレート（以下、PETとする場合がある。）であることが好ましい。上記厚みの範囲内であれば、生産性や屈曲性に問題が生じることがない点、またPETは湿度や温度変化に対する安定性に優れており、再生が容易でかつ安定な品質を確保できる点等の理由からである。

【0029】

【発明の実施の形態】A. ORMOCERの定義

本発明のバリア性積層フィルムについての説明を行う前に、まず本発明に用いられるORMOCER層を形成するORMOCERを定義する。

【0030】本発明に用いられるORMOCERとは、ケイ素系金属アルコキシド、及び／またはその誘導体に、アルミニウム化合物および、必要であれば他の金属元素を含む化合物を、加水分解・重縮合させて引掻き強度の大きな被覆材料として提案されている特開平2-160836号公報に記載されている無機・有機ハイブリッドポリマーをいう。

【0031】具体的には、本発明でいうORMOCERとは、下記のa成分およびb成分、さらには必要であれば下記のc成分を出発化合物として加水分解、重縮合された無機・有機ハイブリッドポリマーをいう。

【0032】1. a成分について

a成分は、有機性官能基を含み、以下の化学式(1)で示される少なくとも一つのシラン、および／またはそこから誘導されるオリゴマーである。

【0033】 $R' \cdot SiX_{(4-n)}$ (1)

ここで、mは1、2または3である。

【0034】また、残基Xは、同一でも異なってもよく、水素、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、もしくは-NR"。(R"=Hおよび／またはアルキル)である。

【0035】残基R'は、同一でも異なってもよく、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリル、アリルアルキル、アルキルアリル、アリルアルケニル、アルケニルアリル、アリルアルキニルまたはアルキニルアリル基である。また、上記残基R'は、OもしくはS原子、または-NR"によって中断されてもよい。さらに、ハロゲン、アミノ、アミド、アルデヒド、ケト、アルキルカルボニル、カルボキシル、メルカプト、シアノ、ヒドロキシル、アルコキシ、アルコキシカルボニル、スルホン酸、リン酸、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、エポキシド、またはビニル基からなる群から選択された一つ以上の置換基を有していてもよい。

【0036】上記アルキル基は、炭素数1～20、好ましくは1～10の直鎖、側鎖を有する、もしくは環状のものであり、特に炭素数1～6、中でも1～4の低級アルキル基が好ましい。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、ドデシル、オクタデシル、もしくはシクロヘキシルが好ましい。

【0037】アルケニル基およびアルキニル基は、例えば炭素数2～20、好ましくは炭素数2～10の直鎖、側鎖もしくは環状の基であり、少なくとも一つの二重結合または三重結合を有し、特に低級アルケニル基またはアルキニル基、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、エチニルおよびプロパギルなどが好ましい。

【0038】上記アルコキシ、アシルオキシ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルアリル、アリルアルキル、アルケニルアリル、アリルアルケニル、アルキニルアリル、アリルアルキニルおよび置換したアミノ基またはアミド基は、上記アルキル、アルケニル、およびアルキニル基から誘導されるものである。

【0039】具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、イソブトキシ、β-メトキシエトキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、モノメチルアミノ、モノエチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-エチルアニリン、メチルカルボニル、エチルカルボニル、メトキシカルボニル、エトキシカル

ポニル、ベンジル、2-フェニルエチル、トリルおよびスチリルである。好ましいアリル基としては、フェニル、ヒドロキシフェニル、ビフェニルおよびナフチルであり、中でもフェニルが好ましい。

【0040】これらの残基は、置換していなくても、もしくは一つ以上の置換基、例えばハロゲン原子、低級アルキルまたはアルコキシ基およびニトロ基により置換されていてもよい。中でも、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br）、特に最終生成物の疎水性および特に凝縮した水に対して優れた耐性を与えるフッ素原子が好ましい。このため、特にフッ化シランが特に有利である。

【0041】中心原子に直接結合するハロゲンの中では、フッ素、塩素、および臭素が好ましく、特に塩素が好ましい。

【0042】2. b成分について
b成分は、以下の化学式(2)で示される少なくとも一つのアルミニウム化合物、および／またはそこから誘導されるオリゴマーおよび／または選択により錯体である、無機または有機酸のアルミニウム塩である。

【0043】A1R₃ (2)
ここで、残基Rは、同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下、好ましくは4以下のアルキル、アルコキシ、もしくはアシルオキシ、またはヒドロキシであり、これらの基は全部または一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。

【0044】3. c成分について
c成分は、アルミニウム以外の、周期律表の主族Ia-Va、または亜族IIb、IIIb、Vb-VIIIbの元素の、反応媒体に可溶な、一つ以上の低揮発性酸化物である。

【0045】c成分は、好ましくは以下の元素から誘導される。すなわち、MgおよびCaのようなアルカリ土類金属、B、Si、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、および／またはVであり、B、Si、Sn、Zn、およびPが特に好ましい。必要であればランタニドおよびアクチニドを用いることもできる。

【0046】4. 各成分の比率について
ORMOCERを合成する際の出発原料中の上記a成分、上記b成分、および必要に応じて添加される上記c成分の割合は、上記a成分を、(単量体の)出発化合物の総モル数に対して25～95モル%の割合、上記b成分を、(単量体の)出発化合物の総モル数に対して5～75モル%の割合、そして上記c成分を、(単量体の)出発化合物の総モル数に対して0～70モル%の割合である。

【0047】B. 本発明のバリア性積層フィルムについて

以下、このようなORMOCERを用いた本発明のバリア性積層フィルムについて詳細に説明する。なお、本発

明は第1実施態様、第2実施態様、および第3実施態様に分けることができるので、以下、それぞれについて順に説明する。

【0048】1. 第1実施態様

本発明のバリア性積層フィルムにおける第1実施態様は、フィルム基材上に物理的蒸着法(PVD法)および／または低温プラズマ気相成長法(CVD法)により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層(ORMOCER層)が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、上記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ

a) 膜厚: 100～5000 Å

b) 比表面積: 0.2～2.0 m²/g、および

c) 平均細孔径: 0.7～2.0 nm

の全てを満たすことを特徴とするものである。

【0049】このように、本発明のバリア性積層フィルムの第1実施態様は、フィルム基材上に上記ORMOCER層と共に形成される金属酸化物層が、上記金属酸化物層の形態的要件を満たしているため、金属酸化物層上に形成されるORMOCER層中のORMOCERが金属酸化物の空隙に侵入し、ORMOCERにより適度中含浸された金属酸化物層を形成することができる。このように金属酸化物層内の空隙にORMOCERが適度中含浸された状態の金属酸化物層を有する積層フィルムは、相乗的な効果によりガスバリア性を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0050】なお、本実施態様において、金属酸化物層とORMOCER層とを組み合わせることにより、より優れたガスバリア性を発揮することに関する原理は、その詳細は不明ではあるが、基本的なバリア性能に優れる金属酸化物層蒸着層の構造欠陥をORMOCER層が補い、結果としてバリア性能と耐屈曲性に優れる積層フィルムになるものと考えられる。

【0051】以下、この本実施態様の特徴である金属酸化物層の形態的要件について、それぞれ説明する。

【0052】まず、本実施態様においては、その膜厚が、100～5000 Åの範囲内であることが好ましく、特に200～1000 Åの範囲内であることが好ましい。これは、膜厚が上記範囲より薄い場合は、金属酸化物層をフィルム基材上に形成したとしても、金属酸化物層自体のガスバリア性が大きくないことから積層フィルムとした場合に必要なガスバリア性が得られない可能性があり、またORMOCER層と組み合わせた場合の相乗的な効果が期待することができない場合がありえる点から高度なガスバリア性を発現することが困難である可能性があるからである。一方、金属酸化物層の膜厚が上記範囲より厚い場合は、使用時等におけるフィルム基材の屈曲性に追従することができない場合があり、使用後にクラックが金属酸化物層内に発生する可能性や、硬

化収縮時にクラックが金属酸化物層内に発生する可能性が高く、結果としてガスバリア性を低下させてしまい、必要な高度なガスバリア性を達成することができない場合が考えられるからである。さらに上記範囲より膜厚を厚くする場合のデメリットとしては、製造に要する時間が長くなり、生産性の面からも好ましくないという点を挙げることができる。

【0053】本実施態様においては、さらに、金属酸化物層の比表面積が $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが好ましく、中でも $1.3 \sim 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが好ましい。金属酸化物層の比表面積が上記範囲より小さい場合はORMOCERが金属酸化物層内に適度に含浸されず、結果的に金属酸化物層とORMOCERとの相乗的な効果による高度のガスバリア性が得られないため好ましくない。すなわち、蒸着法等により得られる金属酸化物層は金属酸化物粒子の積み重ねで形成されており、層内に必ず欠陥構造を含む。本実施態様においては、この欠陥構造部分を含む金属酸化物層上にORMOCERの塗工液を塗布等してORMOCER層を形成することにより、上記金属酸化物層中の欠陥構造部分にORMOCERが侵入し、これにより適度にORMOCERが含浸された金属酸化物層とすることができ、このように適度にORMOCERが金属酸化物層中に含浸されることにより、金属酸化物層およびORMOCER層のガスバリア性は、それらを単に積層した積層物と比較して、飛躍的に改善されるものと考えられる。上記範囲より金属酸化物層の比表面積の範囲が小さい場合は、ORMOCERが侵入するための欠陥部分が金属酸化物層に数多く存在しないことを意味し、結果としてORMOCERが金属酸化物層内に侵入する量が少なくなる。よって、金属酸化物層とORMOCERとの相乗的な効果を効果的に得ることができない可能性が高いことから好ましくないのである。

【0054】一方、金属酸化物層の比表面積が上記範囲より大きい場合は、上述したように金属酸化物層内に多くの欠陥部分が存在することを意味する。したがって、上記範囲より金属酸化物層の比表面積が大きい場合は、強度面で問題が生じる可能性が高く、したがって使用時に屈曲等した際にクラックが金属酸化物層内に多数生じる等により、結果的にガスバリア性を低下させてしまう可能性が高い点から好ましくないのである。

【0055】さらにまた、本実施態様においては、金属酸化物層内の平均細孔径が、 $0.7 \sim 2.0 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、中でも $0.7 \sim 1.6 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。金属酸化物層内の平均細孔径が上記範囲より小さい場合は、細孔内にORMOCERが侵入しにくいことから、金属酸化物層内のORMOCER含有量が少なく、結果として上記比表面積の場合と同様にORMOCERと金属酸化物層との相乗的な効果を効果的に得ることができない可能性が高いため好

ましくない。

【0056】一方、金属酸化物層の平均細孔径が上記範囲より大きい場合は、上記比表面積の場合と同様に、金属酸化物層がその中に大きな欠陥構造を有するものであり、強度面で問題が生じる可能性が高く、特に使用時の屈曲等による金属酸化物層内部のクラックの発生により、ガスバリア性が低下してしまう可能性が高い点から好ましくない。

【0057】上述したような形態的要件を満たす本実施態様において用いられる金属酸化物層は、上記PVD法及び／またはCVD法により製造され、その製造条件を変更することにより、上記形態的要件を満たす金属酸化物層が形成される。本実施態様に用いられる金属酸化物層は、このような方法により成膜することが可能な金属酸化物であれば特に限定されるものでないが、特に上記ORMOCERとの親和性、製造の安定性、安全性やコストの観点からケイ素酸化物および／または炭化ケイ素酸化物が好適に用いられる。

【0058】本実施態様は、これらの金属酸化物層上にORMOCER層が形成される。このようなORMOCER層を形成する材料は、上記ORMOCERの定義の項で説明したものをを用いる。また、本実施態様に用いられるORMOCER層の肉厚は、 $0.05 \sim 0.95 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内に調整されて形成されたものである。ORMOCER層の厚みが上記範囲より小さい場合は、金属酸化物層が上述した形態的要件を満たす場合でも、ORMOCERの量が不足するため金属酸化物層とORMOCERとの相乗的なガスバリア性が期待できない可能性が高いことから好ましくなく、一方上記範囲より厚い場合は、硬化収縮が激しくなり塗膜中にクラックが発生し、結果的に高度なバリア性能の発現が期待できなくなるおそれがあるため好ましくない。さらに、大量のORMOCERを使用することにもなり、コストの面でも不利となる。

【0059】本実施態様において用いられるフィルム基材としては、例えば、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリエステル等の通常入手できる全てのプラスチックフィルムを挙げることができるが、特に湿度や温度変化に対する安定性に優れ、再生が容易で安定な品質を確保できるポリエチレンテレフタレートがより好適に用いられる。

【0060】また、本実施態様で用いられるフィルム基材の厚みは、生産性や屈曲性の観点から、 $5 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ の範囲内が好ましく、特に $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。

【0061】本実施態様のバリア性積層フィルムの製造方法の一例を以下に示す。

【0062】まずフィルム基材上に、ケイ素酸化物および／または炭化ケイ素酸化物の層を、上記PVD法及び

／またはCVD法により形成する。この際金属酸化物層は、このPVD法及び／またはCVD法の製造条件等を調整することにより、上記金属酸化物層の形態的要件を満たすように製造される。

【0063】次に、この金属酸化物層上に、上記ORMOCERの定義で説明したa成分、b成分、および必要であればc成分を、所定の溶媒、例えばアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、炭化水素、水、アミン類等に溶解し、さらに加水分解可能な基を完全に加水分解するのに必要な化学当量の量より少ない量の水を添加して、攪拌することにより、調整した塗工液を塗布する。この際のこの塗工液の塗布方法は、従来用いられる種々の塗工方法、例えばスプレーコート、スピコート、バーコート等の方法を用いることができる。そして、例えば熱等のエネルギーを照射して塗工液を硬化させることによりORMOCER層を形成することができ、これによりバリア性積層フィルムを製造することができる。

【0064】本実施態様における上記膜厚、比表面積、および平均細孔径の測定方法は、以下の通りである。

【0065】(1) 膜厚

フィルム基材の断面SEM写真から実測して膜厚を決定した。

【0066】(2) 比表面積

日本ベル株式会社製の比表面積測定装置BELSORP 28SAを用いて蒸着フィルム、及びフィルム単体それぞれを短冊状に切ってサンプルホルダーに充填した後、以下の条件によって窒素の吸着量を測定し、BET法から蒸着フィルムとフィルム単体の比表面積を算出し、蒸着フィルムの比表面積からフィルム単体の比表面積を差し引くことで、蒸着膜の比表面積を得た。

【0067】<測定条件>

・測定前処理条件	: 測定サンプルを充填後、120℃で1時間減圧乾燥
・空気恒温室温度	: 40℃
・吸着温度	: 77.0°K
・初期導入量	: 10.0Torr
・導入圧力差	: 0.0Torr
・飽和蒸気圧	: 760.00Torr
・吸着断面積	: 0.162nm ²
・最大吸着圧	: 0.99000P/Ps
・最小脱着圧	: 0.10000P/Ps
・平衡時間	: 300SEC

(3) 平均細孔径

上記比表面積と同一の測定条件で窒素の吸着量を測定した後、Dollimore & Heal法により蒸着フィルムの平均細孔径を得た。

【0068】2. 第2実施態様

本発明のバリア性積層フィルムにおける第2実施態様は、フィルム基材上に物理的蒸着法(PVD法)および

／または低温プラズマ気相成長法(CVD法)により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層(ORMOCER層)が積層されてなるバリア性積層フィルムにおいて、上記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ上記金属酸化物層を構成する物質が、

d) Si/O比: 1/1.2~1/1.8

を満たすことを特徴とするものである。

【0069】このように、本発明のバリア性積層フィルムの第2実施態様は、フィルム基材上に上記ORMOCER層と共に形成される金属酸化物層が、上記金属酸化物層の組成的要件を満たしているため、金属酸化物層上にORMOCER層を形成する際に、ORMOCERと金属酸化物層との親和性を向上させることが可能である。よって、金属酸化物層内の細孔にORMOCERが侵入しやすくなり、上述したような金属酸化物層とORMOCERとのガスバリア性に関する相乗的な効果が期待でき、さらに金属酸化物層/ORMOCER層間での化学反応が抑えられる等の理由による構造的な欠陥(酸素や水蒸気の分子が透過し易くなる。)を生じ易くさせるといった問題が生じない。したがって、本実施態様のバリア性積層フィルムにおいて、金属酸化物層とORMOCER層との相乗効果を効果的に発揮することが可能となり、高度のバリア性を付与することができる。

【0070】本実施態様においては、上述したように金属酸化物層を構成する物質がSi/O比: 1/1.2~1/1.8を満たすことが好ましいが、特にSi/O比が1/1.5~1/1.8の範囲内であることが最も好ましい。上記範囲内とすることにより上述したように金属酸化物層とORMOCERとの親和性をより良好とすることができるからである。

【0071】本実施態様における組成的要件としては、さらに上記金属酸化物層を構成する物質が、膜比重として、1.8~2.2の範囲内であることが好ましい。この膜比重は、上記ケイ素酸化物、および／または炭化ケイ素酸化物の組成を別角度から規定したものであり、上記金属酸化物層の組成的要件と同様に、上記範囲を外れると金属酸化物層のORMOCERに対する親和性に問題が生じる可能性がある点で望ましくない。

【0072】本実施態様における他の点、例えばORMOCER層に関する点等については、上記第1実施態様と同様であるので、ここでの説明は省略する。ただし、上記第1実施態様における形態的要件は、PVD法及び／またはCVD法の製造条件等を調整することにより満たすようにしたが、本実施態様における上記組成的要件(Si/O比および膜比重)に関しては、これらに加えてPVD法及び／またはCVD法を行う際の原料を調整することにより要件を満たす金属酸化物層とすることができる。

【0073】本実施態様における上記 Si / O 比および膜比重の測定方法は、以下の通りである。

(1) Si / O 比

イギリス VG Scientific 社製の X 線光電子分光装置 ES

<装置の設定>

- ・ X 線源 : Mg K α (非単色化)
- ・ X 線出力 : 300W (15 kV、20 mA)
- ・ 使用レンズ : ノーマルタイプ
- ・ 測定領域 : 約 5 mm \times 2 mm
- ・ 帯電中和 : 実施せず
- ・ 光電子脱出角度 : 90° (試料法線)
- ・ X 線源と試料表面の距離 : 手動で最も接近させた状態で測定
- ・ 試料取付位置 : X、15.5 ; Y、15.5 ; Z、18.0
- ・ 測定室内真空度 : 約 3.0 \times 10⁻⁷ Pa
- ・ 試料表面クリーニング : 実施せず

【0075】

<測定条件>

ナローキャンスペクトル法を用いた。

a) Si 2p 軌道

- ・ 測定エネルギー範囲 : 95 ~ 115 eV (結合エネルギーの範囲)
- ・ 測定点数 : 401 点
- ・ ステップサイズ : 0.05 eV
- ・ スキャン回数 : 5 回
- ・ バスエネルギー : 20 eV

【0076】

b) O 1s 軌道

- ・ 測定エネルギー範囲 : 525 ~ 545 eV (結合エネルギーの範囲)
- ・ 測定点数 : 401 点
- ・ ステップサイズ : 0.05 eV
- ・ スキャン回数 : 5 回
- ・ バスエネルギー : 20 eV

【0077】<Si / O 比の決定方法>測定範囲内に含まれる Si と O の強度比より Si / O 比を決定した。

【0078】(2) 膜比重

c) C 1s 軌道

- ・ 測定エネルギー範囲 : 282 ~ 302 eV (結合エネルギーの範囲)
- ・ 測定点数 : 401 点
- ・ ステップサイズ : 0.05 eV
- ・ スキャン回数 : 10 回
- ・ バスエネルギー : 20 eV

【0080】以上の測定で得られた Si、O、C の 10 nm \times 10 nm \times 10 nm の範囲での元素比を算出し、各元素比が塗膜中で一定であると仮定して論理上の元素の重量から塗膜の膜密度を決定した。

【0081】3. 第3実施態様

本発明のバリア性積層フィルムにおける第3実施態様は、フィルム基材上に物理的蒸着法 (PVD 法) および / または低温プラズマ気相成長法 (CVD 法) により金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上に無機・有機ハイブリッドポリマー層 (ORMOCER 層) が積層

CALAB MKII を用いて以下の測定条件で膜中の Si と O の比率を測定した。

【0074】

(1) に加え、測定範囲に含まれる炭素を C 1s 軌道で以下の条件で測定した。

【0079】

されてなるバリア性積層フィルムにおいて、上記金属酸化物層が、ケイ素酸化物、および / または炭化ケイ素酸化物からなり、かつ上記金属酸化物層を構成する物質が f) 表面自由エネルギー : 70 ~ 95 を満たすことを特徴とするものである。

【0082】このように、本実施態様は上述したような金属酸化物層の特性的要件を満たすものであるので、金属酸化物層が上記 ORMOCER との濡れ性や親和性に優れたものとなる。したがって、上記組成的要件の場合と同様に、金属酸化物層内の細孔に ORMOCER が侵

入しやすくなり、金属酸化物層とORMOCERとのガスバリア性に関する相乗的な効果が期待できる。さらに、親和性、濡れ性が良好であることから金属酸化物層／ORMOCER層間での化学反応が抑えられる等の問題が生じる可能性が低く、その結果、酸素や水蒸気の分子が透過し易くなる構造的な欠陥が生じにくいという効果を奏する。したがって、ガスバリア性の極めて高いバリア性積層フィルムとすることができる。

【0083】本実施態様においては、金属酸化物層を構成する物質の表面自由エネルギーが、75～95の範囲内であることが好ましい。このような表面自由エネルギーを有する場合は、ORMOCERとの親和性が良好であるため、上述した理由によりガスバリア性の極めて高いバリア性積層フィルムとすることができるからである。

【0084】本実施態様における特性的要件としては、さらに上記金属酸化物層を構成する物質の極性値が15～40の範囲内であることが好ましい。金属酸化物層はまた、その内部や表面に化学的に活性な部位が多数存在するが、ORMOCERとの親和性を得るには、これら活性部位に関連する値である極性値が上記範囲内にあることが好ましいからである。金属酸化物層の極性値がこの範囲から外れる場合は、金属酸化物層／ORMOCER層間での化学反応が抑えられるため、酸素や水蒸気の分子が透過し易い構造的な欠陥を生じ易くなるため好ましくない。

【0085】本実施態様における他の点、例えばORMOCER層に関する点等については、上記第1実施態様と同様であるので、ここでの説明は省略する。ただし、上記第1実施態様における形態的要件は、PVD法及び／またはCVD法の製造条件等を調整することにより満たすようにしたが、本実施態様における上記特性的要件（表面エネルギーおよび極性）に関しては、これらに加えてPVD法及び／またはCVD法を行う際の原料を調整することによっても要件を満たす金属酸化物層とすることができる。

【0086】本実施態様における上記表面自由エネルギーおよび極性値の測定方法は、以下の通りである。

【0087】（1）表面自由エネルギー
協和界面科学株式会社製の自動接触角計CA-2型を用いて、水、ホルムアミド、およびエチレングリコールの25℃での接触角からFoekesらの論文(Ind. Eng. Chem., 56(12), 40(1964))を元に協和界面科学社が作製した表面自由エネルギー解析ソフトウェア（EG-1）を用いて表面自由エネルギーを数値化した。

【0088】（2）極性値
上記測定により得られた表面自由エネルギーから、上記解析ソフトウェア（EG-1）を用いて表面自由エネルギーの極性成分をとりだして、極性値を数値化した。

【0089】4. 各実施態様の組合せ

本発明においては、上記各実施態様に記載した形態的要件、組成的要件および特性的要件を各々満たす金属酸化物層を有するものであれば、高いガスバリア性が得られるので、いずれも品質の良好なバリア性積層フィルムとすることができる。しかしながら、これらの各要件の内、二つ以上の要件を満たす金属酸化物層を有するバリア性積層フィルムは、さらに高いバリア性を有するものであるもので、さらに高品質のバリア性積層フィルムとすることができることからより好ましいといえる。

【0090】すなわち、金属酸化物層の形態的要件である、膜厚、比表面積および平均粒径が上述した範囲内であり、かつ金属酸化物層の組成的要件であるSi／O比が上述した範囲内である金属酸化物層を有するバリア性積層フィルムが好ましく、中でも膜比重が上述した範囲内であるものがより好ましい。これは、上記金属酸化物層の形態的要件と特性的要件、すなわち表面自由エネルギーが上述した範囲内であること、好ましくはさらに極性値が上述した範囲内であるものの場合、さらには組成的要件と特性的要件の場合も同様である。本発明においては、上記金属酸化物層の形態的要件、組成的要件、および特性的要件を全て有する、すなわち全てが上記範囲内にある金属酸化物層を有するバリア性積層フィルムが最も好ましい態様であり、中でも、組成的要件においてSi／O比に加えて膜比重の要件をも満たすもの、および／または、特性的要件において表面自由エネルギーに加えて極性値の要件をも満たす金属酸化物層を有するバリア性積層フィルムがより好ましい態様であるといえる。

【0091】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0092】また、上記実施形態においては、本発明のバリア性積層フィルムの奏する効果をガスバリア性としているが、このガスバリア性には酸素等のガスの透過防止性のみならず水蒸気透過防止性をも含む概念である。

【0093】

【実施例】以下、本発明のバリア性積層フィルムについて、実施例を挙げて具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0094】〔製造例1〕厚み12μmの二軸延伸PETフィルム（帝人社製、商品名：NSC、片面コロナ処理）を使用して、下記の条件でPVD法により厚さ550Åのケイ素酸化物からなる金属酸化物層を片面に形成した。

【0095】（PVD法条件）

・熱蒸着用ターゲット：一酸化ケイ素（純度99.9％）

・真空チャンバー内の真空度：1×10⁻⁴ mbar

・加熱電力：0.037w

・フィルム搬送速度：50m／分

・蒸着面：ポリウレタン系接着剤のシーラント層形成
【0096】〔製造例2〕厚み $12\mu\text{m}$ の二軸延伸PETフィルム（帝人社製、商品名：NSC、片面コロナ処理）を使用して、下記の条件でCVD法により厚さ 300\AA のケイ素酸化物からなる金属酸化物層を片面に形成した。

【0097】（CVD法条件）

・反応ガス混合比：テトラメトキシシラン／酸素ガス／ヘリウム＝ $10/50/40$ （単位：sccm）

・真空チャンバー内の真空度： $5.5\times 10^{-6}\text{mbar}$

・蒸着チャンバー内の真空度： $6.5\times 10^{-2}\text{mbar}$

・冷却・電極ドラム供給電力：18kW

・フィルムの搬送速度： 50m/分

・蒸着面：コロナ処理面

【0098】〔製造例3〕厚み $12\mu\text{m}$ の二軸延伸PETフィルム（帝人社製、商品名：NSC、片面コロナ処理）を使用して、下記の条件でCVD法により厚さ 120\AA のケイ素酸化物からなる金属酸化物層を片面に形成した。

【0099】（CVD法条件）

・反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン／酸素ガス／ヘリウム＝ $1/10/10$ （単位：slm）

・真空チャンバー内の真空度： $5.5\times 10^{-6}\text{mbar}$

・蒸着チャンバー内の真空度： $6.5\times 10^{-2}\text{mbar}$

・冷却・電極ドラム供給電力：18kW

・フィルムの搬送速度： 80m/分

・蒸着面：コロナ処理面

【0100】〔製造例4〕厚み $12\mu\text{m}$ の二軸延伸PETフィルム（帝人社製、商品名：NSC、片面コロナ処理）

を使用して、下記の条件でCVD法により厚さ 30\AA のケイ素酸化物からなる金属酸化物層を片面に形成した。

【0101】（CVD法条件）

・反応ガス混合比：テトラメトキシシラン／酸素ガス／ヘリウム＝ $10/50/40$ （単位：sccm）

・真空チャンバー内の真空度： $5.5\times 10^{-6}\text{mbar}$

・蒸着チャンバー内の真空度： $6.5\times 10^{-2}\text{mbar}$

・冷却・電極ドラム供給電力：18kW

・フィルムの搬送速度： 100m/分

・蒸着面：コロナ処理面

【0102】〔製造例5〕厚み $12\mu\text{m}$ の二軸延伸PETフィルム（帝人社製、商品名：NSC、片面コロナ処理）を使用して、下記の条件でCVD法により厚さ 6000\AA のケイ素酸化物からなる金属酸化物層を片面に形成した。

【0103】（CVD法条件）

・反応ガス混合比：テトラメトキシシラン／酸素ガス／ヘリウム＝ $10/50/40$ （単位：sccm）

・真空チャンバー内の真空度： $5.5\times 10^{-6}\text{mbar}$

・蒸着チャンバー内の真空度： $6.5\times 10^{-2}\text{mbar}$

・冷却・電極ドラム供給電力：18kW

・フィルムの搬送速度： 7m/分

・蒸着面：コロナ処理面

【0104】〔物性値〕製造例1～5のケイ素酸化物からなる金属酸化物層が形成されたPETフィルムの各物性を表1に示す。

【0105】

【表1】

	膜厚 (\AA)	比表面積 (m^2/g)	平均細孔径 (nm)	SI/O比	膜比重	表面自由エネルギー	親水性値
製造例1	550	1.69	1.53	1/1.7	2.1	91.2	34.0
製造例2	300	1.35	0.83	1/1.5	1.9	77.2	23.4
製造例3	120	1.16	0.54	1/1.0	1.6	67.2	14.0
製造例4	30	0.84	0.03	1/1.1	1.3	65.3	13.5
製造例5	6000	1.40	0.92	1/1.0	1.5	68.0	13.7

【0106】〔製造例6〕特開平2-160836号公報中に記載されている実施例1の方法にしたがってORMOCER塗工液の調製を行った。すなわち、94.5gの γ -グリニジルオキシプロピルトリメトキシシラン、11gの γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、57.5gのプロピルトリメトキシシランおよび49gのアルミニウムsec-ブチラートを三口フラスコ中で、氷で冷却しながら、5分間攪拌した。この混合物に3.4gの蒸留水を徐々に滴下して加え、その混合物を5分間攪拌した。次いで、6.3gの蒸留水をその混合物に加え、15分間攪拌し続けた。最後に54gの水をその混合物に加え、室温で2時間攪拌し、透明均一な塗工液を得た。

【0107】〔実施例1〕製造例1で作製したケイ素酸化物からなる金属酸化物層が形成されたPETフィルム

の金属酸化物層上に製造例6で調製した塗工液を塗布し、 130°C で2時間加熱した。硬化後のORMOCER層の膜厚は $0.25\mu\text{m}$ であった。このバリア性積層フィルムを実施例1とした。

【0108】〔実施例2〕製造例2で作製したケイ素酸化物からなる金属酸化物層が形成されたPETフィルムの金属酸化物層上に製造例6で調製した塗工液を塗布し、 130°C で2時間加熱した。硬化後のORMOCER層の膜厚は $0.25\mu\text{m}$ であった。このバリア性積層フィルムを実施例2とした。

【0109】〔比較例1〕製造例3で作製したケイ素酸化物からなる金属酸化物層が形成されたPETフィルムの金属酸化物層上に製造例6で調製した塗工液を塗布し、 130°C で2時間加熱した。硬化後のORMOCER層の膜厚は $0.25\mu\text{m}$ であった。このバリア性積層フィルムを

比較例 1 とした。

【0110】 [比較例 2] 製造例 4 で作製したケイ素酸化物からなる金属酸化物層が形成された PET フィルムの金属酸化物層上に製造例 6 で調製した塗工液を塗布し、130℃で 2 時間加熱した。硬化後の ORMOCER 層の膜厚は 0.25 μm であった。このバリア性積層フィルムを比較例 2 とした。

【0111】 [比較例 3] 製造例 5 で作製したケイ素酸化物からなる金属酸化物層が形成された PET フィルムの金属酸化物層上に製造例 6 で調製した塗工液を塗布し、130℃で 2 時間加熱した。硬化後の ORMOCER 層の膜厚は 0.25 μm であった。このバリア性積層フィルムを比較例 3 とした。

【0112】 [評価] 上記、実施例 1、2、および比較例 1～3 と、上記製造例 1～3 で形成した金属酸化物層のみ形成したフィルムを比較例 4～6 とし、それぞれについての酸素、及び水蒸気透過度を以下の条件で測定した。結果を表 2 に示す。

【0113】 1. 酸素透過度測定条件

MOCION 社の OX-TRAN2/20 型を用いて、23℃、90%RH の条件で測定した。

2. 水蒸気透過度測定条件

MOCION 社の PERMATRAN を用いて、40℃、90%RH の条件で測定した。

【0114】

【表 2】

サンプル名	酸素透過度 (cc/m ² /day)	水蒸気透過度 (g/m ² /day)
実施例 1	0.5	0.6
実施例 2	0.5	0.8
比較例 1	1.5	1.7
比較例 2	12.0	13.5
比較例 3	1.7	3.0
比較例 4	1.5	1.5
比較例 5	2.0	2.0
比較例 6	2.0	2.0

【0115】

【発明の効果】本発明によれば、金属酸化物層が、形態的要件、組成的要件、もしくは特性的要件のいずれかの要件を満たすものであるため、金属酸化物層上に形成される ORMOCER を、金属酸化物層内の細孔内に適度に含有されることが可能である。したがって、得られる

バリア性積層フィルムは ORMOCER 層単独もしくは金属酸化物層単独で積層した場合、さらには ORMOCER 層および金属酸化物層を単に積層した場合のガスバリア性よりも極めて高いガスバリア性を有するという効果を奏する。よって、高度のガスバリア性が要求される用途に用いることが可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C23C 14/10

16/42

// C08L 67:00

識別記号

F I

C23C 14/10

16/42

C08L 67:00

テーマコード (参考)

F ターム(参考) 4F006 AA12 AA35 AB74 BA05 CA07
DA01 EA02
4F100 AA16B AA17B AA17C AA20B
AD08B AH06 AH08 AK01C
AK42A AK52 AL06C AT00A
BA03 BA07 BA10A BA10C
DE01B GB15 GB23 JA20
JD02 JN01
4K029 AA11 AA25 BA35 BA46 BA56
BB02 BC08 EA01
4K030 BA29 BA37 BA44 CA07 CA12
HA03 JA01 JA20